

METHOD FOR PRODUCING INORGANIC POROUS BODY**Publication number:** JP2002362918**Publication date:** 2002-12-18**Inventor:** SOGA NAOHIRO; NAKANISHI KAZUKI; TANAKA NOBUO; MIZUGUCHI HIROYOSHI**Applicant:** SOGA NAOHIRO; NAKANISHI KAZUKI; TANAKA NOBUO; KYOTO MONOTECH KK**Classification:****- international:** C01B13/32; C01B33/12; C08G77/04; C01B13/32; C01B33/00; C08G77/00; (IPC1-7): C01B33/12; C01B13/32; C08G77/04**- european:****Application number:** JP20010177199 20010612**Priority number(s):** JP20010177199 20010612[Report a data error here](#)**Abstract of JP2002362918**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silica gel which has a double fine pore structure having a structure in which silica skeletons having mutually communicated fine pores (through pores) of μm size and fine pores (meso pores) of nm size are intertwined, and is also stable for a solution of $\text{pH} \geq 8$.
SOLUTION: An organometallic compound having a hydrolysable functional group and an organometallic compound containing a nonhydrolysable organic functional group and a hydrolysable functional group bonded via at least one metal-carbon bond are hydrolyzed and polymerized, and gelatification of a reaction solution system is performed. Thereafter, unnecessary material in the gel is removed, and heating is performed thereto.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-362918
(P2002-362918A)

(43) 公開日 平成14年12月18日 (2002. 12. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 1 B 33/12		C 0 1 B 33/12	C 4 G 0 4 2
13/32		13/32	4 G 0 7 2
C 0 8 G 77/04		C 0 8 G 77/04	4 J 0 3 5

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2001-177199 (P2001-177199)

(22) 出願日 平成13年 6 月12日 (2001. 6. 12)

(71) 出願人 593028850
曾我 直弘
兵庫県神戸市灘区篠原本町 4 丁目 3 - 23

(71) 出願人 593028861
中西 和樹
京都市左京区下鴨蓼倉町64-10

(71) 出願人 501206149
田中 信男
京都府宇治市羽戸山二丁目 1 番地259

(74) 代理人 100098671
弁理士 喜多 俊文

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機系多孔質体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、互いに連続した μm サイズの細孔 (スルーポア) と、 nm サイズの細孔 (メソポア) を有するシリカ骨格が絡み合った構造を持つ 2 重細孔構造を有し、しかも $\text{pH} 8$ 以上の溶液に対しても安定なシリカゲルの提供を目的とする。

【解決手段】 本発明は、加水分解性の官能基を有する有機金属化合物と、少なくとも 1 個の金属・炭素結合を介して結合した非加水分解性の有機官能基と、加水分解性の官能基とを含む有機金属化合物を加水分解・重合して反応溶液系のゲル化を行った後、ゲル中の不要物質を除去し、加熱するものである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】加水分解性の官能基を有する有機金属化合物と、少なくとも 1 個の金属・炭素結合を介して結合した非加水分解性の有機官能基と加水分解性の官能基を含む有機金属化合物を加水分解・重合して反応溶液系のゲル化を行った後、ゲル中の不要物質を除去し、加熱することを特徴とする無機系多孔質体の製造方法。

【請求項 2】少なくとも 1 個の金属・炭素結合を介して結合した非加水分解性の有機官能基と加水分解性の官能基を含む有機金属化合物の容量が、加水分解性の官能基を有する有機金属化合物の容量の $1/10$ 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の無機系多孔質体の製造方法。

【請求項 3】少なくとも 1 個の金属・炭素結合を介して結合した非加水分解性の有機官能基と加水分解性の官能基を含む有機金属化合物がメチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -グリキシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリキシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -（3，4 エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランである請求項 1 又は 2 記載の無機系多孔質体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、無機系多孔質体の製造方法に関する。本発明の製造方法により製造された無機系多孔質材料はクロマトグラフ用充填剤、血液分離用多孔質体あるいは酵素固定化担体用多孔質体に好適に使用される。

【0002】

【従来の技術】液体クロマトグラフでは、通常多孔質球状シリカゲルあるいはスチレン・ジビニルベンゼン共重合体等の有機ポリマーを筒内に均一に充填したカラムが知られている。これらの粒子には $8 \sim 30$ nm 程度の細孔が存在している。

【0003】有機系の材質で構成されたカラムは、低強度のために耐圧性が低い、溶媒により膨潤・収縮してしまう、加熱殺菌不可能である等の難点がある。従って、こうした難点がない無機系のもの、特にシリカゲルが汎用されている。

【0004】多孔質球状粒子を均一に充填したカラムにおいては、粒子径を小さくするほど分離効率は向上するが、粒子の小径化にともない、粒子間隙のサイズが小さくなり、カラムに移動相を流すために高圧が必要になるという欠点が生じる。この分離効率の上昇と負荷圧の上昇の妥協点として、現在では粒子径 $5 \mu\text{m}$ の充填剤を用いたカラムが最も一般的である。1. $5 \mu\text{m}$ 、2 μm など

の小さな充填剤を持つ粒子充填型カラムも作製されているが、高負荷圧のため、カラム長さを短くしたり、移動相流速を遅くして用いなければならず、真の高性能化が達成されているとは言い難い。

【0005】上記のような粒子充填型カラムの限界を打ち破るものとして、互いに連続した μm サイズの細孔（スルーポア）と、nm サイズの細孔（メソポア）を有するシリカ骨格が絡み合った構造を持つ 2 重細孔構造のシリカゲルをロッド形状で用いる液体クロマトグラフ用カラムが提案されている。この 2 重細孔構造のシリカゲルはスルーポア径、メソポア径およびシリカ骨格径を独立してコントロールすることが可能であり、粒子間隙の相当するスルーポア径を大きくし、粒子径に相当するシリカ骨格径を小さくすることで、負荷圧が小さく、分離効率の高いカラムの作製が可能となる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、粒子形状およびロッド形状のどちらのシリカを用いた場合でも、移動相として pH 8 以上の溶液を用いると、シリカが移動相溶液中に溶解してしまうという欠点を有している。特に、液体クロマトグラフ用カラムに用いられるシリカは 10 nm 前後のメソポアを有しており、表面積が $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 前後と大きく、溶解速度は非常に大きなものとなり、急激な性能低下が生じる。

【0007】そこで、本発明は、互いに連続した μm サイズの細孔（スルーポア）と、nm サイズの細孔（メソポア）を有するシリカ骨格が絡み合った構造を持つ 2 重細孔構造を有し、しかも pH 8 以上の溶液に対しても安定なシリカゲルの提供を目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するため、加水分解性の官能基を有する有機金属化合物と、少なくとも 1 個の金属・炭素結合を介して結合した非加水分解性の有機官能基と、加水分解性の官能基を含む有機金属化合物を加水分解・重合して反応溶液系のゲル化を行った後、ゲル中の不要物質を除去し、加熱するものである。また、少なくとも 1 個の金属・炭素結合を介して結合した非加水分解性の有機官能基と、加水分解性の官能基を含む有機金属化合物の容量が、加水分解性の官能基を有する有機金属化合物の容量の $1/10$ 以上、好ましくは $1/10 \sim 1/100$ とするものである。容量が $1/10$ 以下だとゲル全体の耐アルカリ性が増加しない。

【0009】ここで、少なくとも 1 個の金属・炭素結合を介して結合した非加水分解性の有機官能基と、加水分解性の官能基を含む有機金属化合物としては、例えばメチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -グリキシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリキシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -（3，4 エポキシシクロヘ

キシル) エチルトリメトキシシラン、N-β (アミノエチル) γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β (アミノエチル) γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランなどを用いることができるが、これらに限定されない。加水分解性の官能基を有する有機金属化合物と、少なくとも1個の金属・炭素結合を介して結合した非加水分解性の有機官能基と加水分解性の官能基とを含む有機金属化合物を混合、加水分解して得られるゲルでは、非加水分解性の有機官能基がゲル化後も金属・炭素結合を介して結合しており、ゲル全体の耐アルカリ性を増加させる。

【0010】同じく上記目的達成の手段は、水溶性高分子、熱分解する化合物を酸性水溶液に溶かし、それに加水分解性の官能基を有する金属化合物と少なくとも1個の金属・炭素結合を介して結合した非加水分解性の有機官能基と加水分解性の官能基とを含む有機金属化合物を添加して加水分解反応を行い、湿潤状態のゲルを加熱することにより、ゲル調製時にあらかじめ溶解させておいた低分子化合物を熱分解させ、次いで乾燥し加熱して製造できる。

【0011】ここで、水溶性高分子は、理論的には適当な濃度の水溶液と成し得る水溶性有機高分子であって、加水分解性の官能基を有する金属化合物によって生成するアルコールを含む反応系中に均一に溶解し得るものであれば良いが、具体的には高分子金属塩であるポリスチレンスルホン酸のナトリウム塩またはカリウム塩、高分子酸であって解離してポリアニオンとなるポリアクリル酸、高分子塩基であって水溶液中でポリカチオンを生ずるポリアリルアミンおよびポリエチレンジアミン、あるいは中性高分子であって主鎖にエーテル結合を持つポリエチレンオキシド、側鎖にカルボニル基を有するポリビニルピロリドン等が好適である。また、有機高分子に代えてホルムアミド、多価アルコール、界面活性剤を用いてもよく、その場合多価アルコールとしてはグリセリンが、界面活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル類が最適である。

【0012】加水分解性の官能基を有する金属化合物としては、金属アルコキシド又はそのオリゴマーを用いることができ、これらのものは例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等の炭素数の少ないものが好ましい。また、その金属としては、最終的に形成される酸化物の金属、例えば Si、Ti、Zr、Al が使用される。この金属としては1種又は2種以上であっても良い。一方オリゴマーとしてはアルコールに均一に溶解分散できるものであればよく、具体的には10量体程度まで使用できる。

【0013】また、酸性水溶液としては、通常塩酸、硝

酸等の鉱酸0.001モル濃度以上のもの、あるいは酢酸、ギ酸等の有機酸0.01モル濃度以上のものが好ましい。

【0014】加水分解にあたっては、溶液を室温40～80℃で0.5～5時間保存することにより達成できる。加水分解は、当初透明な溶液が白濁して水溶性高分子との相分離を生じついにゲル化する過程を経る。この加水分解過程で水溶性高分子は分散状態にありそれらの沈殿は実質的に生じない。

【0015】あらかじめ共存させる熱分解性の化合物の具体的な例としては、尿素あるいはヘキサメチレンテトラミン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等の有機アミド類を利用できるが、後述する実施例にも示すように、加熱後の溶媒のpH値が重要な条件であるので、熱分解後に溶媒を塩基性にする化合物であれば特に制限はない。共存させる熱分解性化合物は、化合物の種類にもよるが、例えば尿素の場合には、反応溶液10gに対し、0.05～0.8g、好ましくは0.1～0.7gである。また、加熱温度は、例えば尿素の場合には40～200℃で、加熱後の溶媒のpH値は、6.0～12.0が好ましい。また、熱分解によってフッ化水素酸のようにシリカを溶解する性質のある化合物を生じるものも、同様に利用できる。

【0016】なお、加熱過程においては、ゲルを密閉条件下に置き、熱分解生成物の蒸気圧が飽和して溶媒のpHが速やかに定常値をとるようにすることが有効である。

【0017】溶解・再析出反応が定常状態に達し、これに対応する細孔構造を得るために要する、加熱処理時間は、巨大空孔の大きさや試料の体積によって変化するので、それぞれの処理条件において実質的に細孔構造が変化しなくなる、最短処理時間を決定することが必要である。

【0018】加熱処理を終えたゲルは、溶媒を気化させることによって乾燥ゲルとなる。この乾燥ゲル中には、出発溶液中の共存物質が残存する可能性があるので、適当な温度で熱処理を行い、有機物等を熱分解することによって、目的の無機系多孔質体を得ることができる。なお、乾燥は、30～80℃で数時間～数十時間放置して行い、熱処理は、200～800℃程度で加熱する。

【0019】本発明の無機系多孔質体は、間隙1ミリメートル以下の部材の中で製造してもよい。間隙1ミリメートル以下の部材とは、例えば毛細管、2枚の平板、ハニカムなどによって構成され、毛細管の場合は、間隙は内径に相当し、2枚の平板の場合は向かい合わせた平板の間隔に相当する。これら毛細管、平板などは、例えば、シリカガラスからなり、間隙は、好ましくは30～200μmである。また、平板を用いる場合は、平板自

体のサイズは、厚さ 0.3~10mm、横 3~500mm、縦 3~500mm が好ましい。また、平板は、2枚に限定されず、複数枚順次向かい合せ、複数の間隙を作成してもよい。さらに、ハニカムにおける間隙の数も限定されない。これら複数枚の平板、ハニカムを使用することによりマルチキャピラリーを作製できる。また、毛細管を複数本束ねてもよい。

【0020】また、製造した無機系多孔質体に、例えばオクタデシル基を導入することにより、クロマトグラフ用カラムとして使用できる。

【0021】

【実施例】 フォルムアミド (FA) 30.5g、1M-硝酸 0.75g 溶液にテトラメトキシシラン (TMOS) 40ml を加え、10分間混合し加水分解する。これにメチルトリメトキシシラン (MTMS) 10ml を加え、10分間混合し加水分解する。この溶液を 40℃ で 2 日間保持し、分相・ゲル化させる。得られたゲルを 1M アンモニア溶液につけ、120℃ 3 時間処理する。その後、40℃ 3 日間乾燥し、400℃ 10 時間熱処理した。得られたゲルの細孔径を水銀圧入法、窒素吸着法で測定した結果、1.1μm、7.5nm であった。FA の量を 32.0g としその他は同じ条件で作製すると、細孔径 3.2μm のゲルが得られた。

【0022】 細孔径 1.1μm のゲル (直径 7.6mm、長さ 83mm) をカラムに組み立て、それにオクタデシル N, N ジエチルアミノシラ (20% アセトン溶液) を 80℃ 3 時間流しオクタデシルシリル化し、続いてヘキサメチルジシラザン (20% アセトン溶液) を 80℃ 3 時間流し、2 次シリル化した。このカラムで移動相メタノール/水 = 80/20 (pH6.5) で 3ml/min. の流速でアミルベンゼンの分離を行ったところ、k' は 2.4 であった。比較のため TMOS のみを用いて作製したゲル (直径 7.3mm、長さ 83mm、細孔

径 1.6μm、8.0nm) も同様の条件で ODS 化し、同様の条件でアミルベンゼンの分離を行ったところ、k' は 2.3 であった。これらのカラムを直列に接続し、20mM NH₄OH pH10.7 /CH₃CN (50%/50%) (pH10.7) を 40℃ で 24 時間流し、再度移動相メタノール/水 = 80/20 (pH6.5) でアミルベンゼンの分離を行ったところ、k' は 2.4 であり、変化はなかった。比較の TMOS のみのカラムは k' が 1.8 に減少しており、シリカが溶けだしていた。

10 【0023】 ポリエチレンオキサライド (分子量 10000) 1.58g、尿素 2.3g、を 0.01M 酢酸 25ml に溶解し、これに TMOS 9.4ml、MTMS 1.6ml を加え 10 分間攪拌し加水分解する。この溶液を内径 100μm 長さ 1m のシリカキャピラリー内に注入し、40℃ で 2 日間保持し、分相・ゲル化させる。ゲル化後、キャピラリーを 120℃ 4 時間保持し、尿素を分解することでメソポアを作製する。次に 300℃ で 10 時間熱処理する。得られたゲルは細孔径 4.0μm、8nm であった。オクタデシル N, N ジエチルアミノシラ (20% アセトン溶液) を 80℃ 3 時間流しオクタデシルシリル化し、続いてヘキサメチルジシラザン (20% アセトン溶液) を 80℃ 3 時間流し、2 次シリル化した。このカラムで移動相メタノール/水 = 80/20 (pH6.5) で 3ml/min. の流速でアミルベンゼンの分離を行ったところ、k' は 2.1 であった。続いて、20mM NH₄OH pH10.7 /CH₃CN (50%/50%) (pH10.7) を 40℃ で 24 時間流し、再度移動相メタノール/水 = 80/20 でアミルベンゼンの分離を行ったところ、k' は 2.1 であり、変化はなかった。

【0024】

【発明の効果】 本発明の製造方法により製造した無機質多孔質体は、pH8 以上の溶液を使用しても溶液中にシリカが溶出しない。

フロントページの続き

(71)出願人 501155803

株式会社 京都モノテック
京都市北区大宮釈迦谷 3 番地 59

(72)発明者 曾我 直弘

兵庫県神戸市灘区篠原本町 4 丁目 3-23

(72)発明者 中西 和樹

京都市左京区下鴨蓼倉町 64-10

(72)発明者 田中 信男

京都府宇治市羽戸山二丁目 1 番地 259

(72)発明者 水口 博義

京都市北区大宮釈迦谷 3 番地 59 株式会社
京都モノテック内

F ターム (参考) 4G042 DA01 DB11 DC03 DE07 DE14

4G072 AA28 BB15 CC10 GG01 GG03

HH30 MM01 PP05 RR05 RR12

UU07 UU11 UU17

4J035 BA12 CA01K CA112 CA132

CA142 CA192 EA01 FB06

LB14